

⑤

Int. Cl. 2:

**C11 D 3/12**

A 47 L 15/00

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



Be

⑪

⑫

⑬

⑭

# **Offenlegungsschrift 25 39 531**

Aktenzeichen: P 25 39 531.7

Anmeldetag: 5. 9. 75

Offenlegungstag: 17. 3. 77

③

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

**Bezeichnung:** Mittel zum maschinellen Spülen von Geschirr

⑥①

**Zusatz zu:** P 24 12 836.7

⑦①

**Anmelder:** Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

⑦②

**Erfinder:** Christophliemk, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 4000 Düsseldorf;  
Wageningen, Albertus van, Dipl.-Chem. Dr., 4006 Erkrath;  
Altenschöpfer, Theodor, Dipl.-Chem. Dr.;  
Worms, Karl-Heinz, Dipl.-Chem. Dr.; 4000 Düsseldorf

DT 25 39 531 A 1

BEST AVAILABLE COPY

ORIGINAL INSPECTED

3. 77 709 811/1021

11/90

1 V 156 65 67 17

Düsseldorf, den 2. September 1975  
Henkelstraße 67

Henkel & Cie GmbH  
Patentabteilung  
Dr. Wf/Sv

2539531

P a t e n t a n m e l d u n g  
D 5196

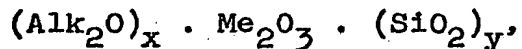
Zusatz zum Patent .....(deutsche Offenlegungsschrift 2 412 836 (D 4666/4750/4767/4816))

"Mittel zum maschinellen Spülen von Geschirr"

Das Patent .....(deutsche Offenlegungsschrift 2 412 836) betrifft Mittel zum maschinellen Spülen von Geschirr, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ihre Zusammensetzung im Rahmen der folgenden Rezeptur liegt:

10 - 60 Gew.-% Alkalisilikate und/oder -carbonate und/oder -hydroxide,

10 - 65 Gew.-% zum Binden der Härtebildner des Wassers befähigte feinverteilte wasserunlösliche, gegebenenfalls gebundenes Wasser enthaltende, ein Calciumbindevermögen von 100 - 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz (= AS) aufweisende Verbindungen der Formel



in der Alk ein mit Calcium austauschbares Alkaliion, x eine Zahl von 0,7 - 1,5, Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise von 1,3 - 4 bedeuten, und

0 - 40 Gew.-% sonstige übliche Bestandteile von Maschinengeschirrspülmitteln.

BEST AVAILABLE COPY

2

Diese Mittel können auch einen Gehalt an organischen und/oder anorganischen, gegebenenfalls phosphorhaltigen Komplexbildnern aufweisen, jedoch soll der Gesamt-P-Gehalt der Mittel 6 Gew.-% und vorzugsweise 3 Gew.-% nicht übersteigen, um die Umweltfreundlichkeit der Mittel zu gewährleisten.

Für die allgemeine Verwendbarkeit von Reinigungsmitteln für das maschinelle Spülen in Haushalt und Gewerbe ist entscheidend, daß einerseits durch das vorgegebene Spülprogramm eine befriedigende Säuberung des Spülguts erreicht wird, andererseits jedoch auch nach einer Vielzahl von Spülzyklen keine Oberflächenschäden (Korrosionen) am Spülgut hervorgerufen werden. Besonders korrosionsempfindlich sind Gläser bzw. Porzellanaufglasurdekors oder Glasuren keramischer Materialien. Korrosionen äußern sich z. B. in einem Mattwerden der Gläser, Bildung irisierender Oberflächen, Auftreten von punktförmigen Schäden oder Mikrorissen bzw. einem Verblässen von Aufglasdekors bei Porzellan.

Mit der technischen Weiterentwicklung von Geschirrspülmaschinen für Haushalt und Gewerbe wurden von Seiten der Spülmaschinen- und Spülmittelhersteller verstärkt Korrosionsuntersuchungen an Gläsern und dekoriertem Porzellan durchgeführt. Dadurch konnte die Abhängigkeit der Glasschädigung von zahlreichen Faktoren wie z. B. Zahl und Dauer der Spülzyklen, Spültemperatur, Glas- und Wassersorten, der gesamten "Vorgeschichte" des Glases, Alterungsvorgängen zwischen Spülbehandlungen, Zusammensetzung und Dosierung des Spülmittels, Alkalität der Spülflotte und dgl. aufgezeigt werden. Der Spülmittelhersteller kann dabei primär nur auf die Zusammensetzung des Spülmittels Einfluß nehmen (vgl. Fette-Seifen-Anstrichmittel, 69, (1967), 182 - 188; 73, (1971), 613 - 622; 74, (1972), 36 - 48).

BEST AVAILABLE COPY

Glas ist gegenüber chemischen Angriffen wesentlich weniger resistent als gemeinhin angenommen wird. Schon durch Wasser allein, verstärkt durch Einwirkung von Wasserdampf oder Laugen, werden Glasoberflächen angegriffen und abgebaut. Da der Spülprozeß notwendigerweise mit der Einwirkung wäßrig-alkalischer Lösung oberhalb der Raumtemperatur verbunden ist, wird sich demgemäß ein gewisses Maß an Korrosion an weniger widerstandsfähigem Spülgut kaum ganz vermeiden lassen.

Es wurde nun gefunden, daß bei Spül- und Reinigungsmitteln auf Alkalialuminiumsilikatbasis durch Zusatz von Verbindungen zwei- oder dreiwertiger Kationen eine vorteilhafte Korrosionsverringerung des Spülgutes, insbesondere auch in allgemein verwendetem enthärteten Wasser, erreicht werden kann. Diese Verbindungen können entweder von vornherein in Wasser schwerlöslich sein oder in der Spülflotte mit anderen Reinigungsmittelbestandteilen, vor allem den kationenaustauschenden Alkalialuminiumsilikaten, schwerlösliche Verbindungen ergeben. Die erfindungsgemäßen Mittel führen damit nicht zu einer signifikanten Aufhärtung der Spülflotte.

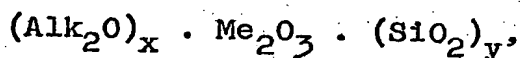
Die Erfindung betrifft daher eine weitere Ausbildung der Mittel zum maschinellen Spülen von Geschirr gemäß dem Patent ..... (deutsche Offenlegungsschrift 2 412 836) und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% an Verbindungen zwei- oder dreiwertiger Kationen, berechnet als Oxide, enthalten, die entweder selbst in Wasser schwerlöslich sind oder aber mit Reinigungsmittelbestandteilen schwerlösliche Verbindungen ergeben, wobei jedoch durch ihren Zusatz insgesamt maximal nur 20 % des ursprünglichen Calciumbindevermögens der Aluminiumsilikate verbraucht werden dürfen.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mittel liegt im allgemeinen im Rahmen der folgenden Rezeptur:

- 10 - 60 Gew.-% Alkalisilikate und/oder -carbonate und/oder -hydroxide,
- 10 - 80 Gew.-% Aluminiumsilikate (als Aktivsubstanz)
- 0,5- 5 Gew.-% vorzugsweise 1 - 3 Gew.-% an Verbindungen zwei- bzw. dreiwertiger Kationen, berechnet als Oxide, wobei jedoch durch ihren Zusatz insgesamt maximal nur 20 % des ursprünglichen Calciumbindevermögens der Aluminiumsilikate verbraucht werden dürfen,
- 0 - 40 Gew.-% sonstige übliche Bestandteile von Maschinengeschirrspülmitteln.

Bei den Alkalisilikaten, -carbonaten und -hydroxiden handelt es sich um allgemein für diesen Zweck verwendete bekannte Substanzen. Diese Verbindungen können gegebenenfalls auch teilweise durch anorganische Phosphate und/oder organische Phosphorverbindungen ersetzt werden, jedoch sollte ihr Anteil an der Gesamtmischung nicht größer sein als einem Gesamt-P-Gehalt der Mittel von 6 Gew.-% vorzugsweise von 3 Gew.-% entspricht.

Unter "Aluminiumsilikaten" sind ein Calciumbindevermögen von 100 bis 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz (= AS) aufweisende, feinverteilte wasserunlösliche, meist gebundenes Wasser enthaltende Verbindungen der allgemeinen Formel

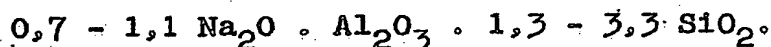


in der Alk ein mit Härtebildnern wie  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  austauschbares Alkaliion, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5, Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise von 1,3 - 4 bedeuten, gemäß Patent ..... (deutsche Offenlegungsschrift 2 412 836) zu verstehen.

Eine Methode zur Herstellung dieser kationenaustauschenden Aluminiumsilikate sowie zur Bestimmung des Calciumbindevermögens ist u. a. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 412 837 angegeben. Je nach den Trocknungsbedingungen enthalten die Produkte mehr oder weniger gebundenes Wasser. Will man das Wasser vollständig austreiben, so ist dies durch einstündiges Erhitzen auf 800 °C möglich; auf diese Weise werden auch die AS-Werte der Aluminiumsilikate bestimmt.

Die fertiggebildeten Natriumaluminiumsilikate, die röntgenamorph oder kristallin sein können, werden für die erfindungsgemäßen Zwecke eingesetzt. Bevorzugt verwendet man kristalline Produkte. Auch Gemische verschiedener Aluminiumsilikate sowie kristalliner und röntgenamorpher Produkte lassen sich - zum Teil unter Steigerung der Reinigungswirkung - einsetzen.

Das Calciumbindevermögen von 100 - 200 mg CaO/g As findet sich vor allem bei Verbindungen der Zusammensetzung:



Diese Summenformel umfaßt zwei Typen verschiedener Kristallstruktur (bzw. deren nicht kristalline Vorprodukte), die sich auch durch ihre Summenformel unterscheiden. Es sind dies:

- a)  $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{ SiO}_2$
- b)  $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,4 - 3,3 \text{ SiO}_2.$

Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm; Einzelheiten hierüber sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 412 837 zu entnehmen.

Mit besonderem Vorteil verwendet man Aluminiumsilikate, die zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 10 bis 0,01  $\mu$ , vorzugsweise von 8 bis 0,1  $\mu$ , bestehen. Vorteilhaft enthalten diese Aluminiumsilikate keine Primär- bzw. Sekundärteilchen oberhalb von 40  $\mu$ . Aluminiumsilikate dieser Teilchengröße werden hier als "mikrokristallin" bezeichnet.

Die Aluminiumsilikate werden bevorzugt in einer Konzentration von 0,5 - 3 g/l eingesetzt. Insbesondere kombiniert man sie mit alkalisch reagierenden Substanzen, die in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß der pH-Wert der Behandlungsflotte im Bereich von 8 bis 13 liegt. Derartige alkalisch reagierende Substanzen sind bevorzugt Alkalisilikate und Alkalicarbonate, und, sofern höhere pH-Werte angestrebt werden, Ätzalkalien.

Als Korrosionsinhibitoren kann eine große Anzahl unterschiedlicher Verbindungen zwei- bzw. dreiwertiger Kationen wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und dgl. eingesetzt werden.

Diese Kationen werden dem Spülmittel bevorzugt in Form ihrer schwerlöslichen Phosphate, Carbonate, Oxide bzw. Hydroxide, Silikate, Aluminiumsilikate und dgl. zugesetzt; Calciumionen gegebenenfalls auch in Form ihrer Sulfate. Zur Herstellung der Aluminiumsilikate können vorzugsweise die gleichen Verbindungen verwendet werden, die als Gerüstsubstanz dienen, d. h. ein Teil der vorher in Natriumform vorliegenden Verbindungen wird erfindungsgemäß mit den inhibierend wirkenden Kationen beladen, wobei diese die Natriumionen ersetzen. Auch organische Austauschharze des weiter unten beschriebenen Typs sind als Träger der inhibierenden Kationen geeignet. Bei Verwendung löslicher Salze wie z. B.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{FeSO}_4$  bzw. deren Hydrate bilden die Kationen in der Spülflotte mit den anwesenden Anionen wie z. B. Carbonat-, Silikat- und vor allem den kationenaustauschenden Aluminiumsilikat-Komponenten in Wasser schwerlösliche Verbindungen, so daß keine Aufhärtung der Spülflotte erfolgt.

Die Wirkung dieser erfindungsgemäßen Mittel ist überraschend, denn zur Inhibierung der Korrosion am Spülgut können somit Verbindungen gerade solcher Kationen eingesetzt werden, die in gelöster Form als Härtebildner wirken und üblicherweise dem Spülwasser durch Spülmittelbestandteile entzogen werden sollen.

Da die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren selbst kein Reinigungsvermögen aufweisen, sollten sie in möglichst geringer Menge eingesetzt werden. Als vorteilhaft hat sich eine Dosierung von 0,5 bis maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, berechnet als Oxid und bezogen auf das Gesamtspülmittel, ergeben.

In Abhängigkeit von dem Molgewicht der verwendeten Korrosionsinhibitoren können trotz gleicher Gewichtsmengen sehr unterschiedliche Mengen potentiell härtebildender Kationen in das Spülmittel eingebracht werden. Bei einer üblichen Dosierung des Gesamtspülmittels von 3 g/l würde rechnerisch bei Verwendung von 5 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$  unter Annahme vollständiger Lösung eine zusätzliche Härte von 8,4 °d erbracht, bei Verwendung von  $\text{Ca(OH)}_2$  bei gleicher gewichtsmäßiger Dosierung dagegen von 11,2 °d.

In Wirklichkeit wird jedoch infolge der Schwerlöslichkeit der Korrosionsinhibitoren in der alkalischen Spülflotte und der Gegenwart härtebindender Spülmittelkomponenten selbst bei Verwendung von Stadtwasser mit 16 °d und Inhibitoren entsprechend 8,4 °d zusätzlicher Härte (z. B. 5 Gew.-%  $\text{CaCO}_3$ ) im Gesamtspülmittel des beschriebenen Typs (vergleiche Beispiel 3) die resultierende Härte in der Spülflotte nicht auf über 1 °d erhöht.

Der Einsatz von Korrosionsinhibitoren im Spülmittel ist zweckmäßigerweise so zu beschränken, daß durch den Zusatz nicht mehr als 20 % des ursprünglichen Calciumbindevermögens der Aluminiumsilikate gebunden wird. Mindestens 80 % der Austauschkapazität sollen also erhalten bleiben, um die Reinigungswirkung des Spülmittels nicht unerwünscht zu verringern. Die Resthärtebindungskapazität der Aluminiumsilikate läßt sich bestimmen, indem man das inhibitorhaltige Spülmittel in enthärtetem Wasser aufschlämmt (z. B. mit 3 g/l, 30 Minuten



bei 65 °C), danach filtriert, und das Calciumbindevermögen der zurückbleibenden Aluminiumsilikate (zusammen mit anderen unlöslichen Rezepturbestandteilen) gemäß der deutschen Offenlegungsschrift 2 412 837 bestimmt.

Die Wirkung der aluminiumsilikathaltigen Reinigungsmittel läßt sich durch Zusatz geringer Mengen von Tensiden, insbesondere von nichtionischen Tensiden, verbessern. Außerdem hat sich ein Zusatz von oxydierenden Substanzen, insbesondere von Aktivchlorverbindungen, gegebenenfalls auch von Peroxoverbindungen, als vorteilhaft erwiesen.

Zu den sonstigen üblichen Bestandteilen von Maschinengeschirrspülmitteln gehören somit die folgenden Substanzen, die meist in den angegebenen Mengen anwesend sind:

- 0 - 10 Gew.-% Aktivchlor oder Aktivsauerstoff enthaltende Substanzen,
- 0 - 10 Gew.-% Tenside, insbesondere nichtionische Tenside,
- 0 - 20 Gew.-% Natriumsulfat und/oder Wasser.

Die Reinigungswirkung der Aluminiumsilikate läßt sich weiterhin durch wasserlösliche, zur Komplexbildung mit Calcium und Magnesium befähigte polymere Carbonsäuren bzw. deren wasserlösliche Salze oder andere phosphorfreie Gerüststoffe verbessern; dabei können die Aluminiumsilikate teilweise durch die genannten Zusätze ersetzt werden.

Die in Kombination mit den Aluminiumsilikaten einzusetzenden Komplexbildner vom Typ der wasserlöslichen Polycarbonsäuren, die bevorzugt in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden, sind beispielsweise Carboxymethyläther der Zucker, der Stärke und der Cellulose. Weiter gehören hierzu die Polymerisate der Acrylsäure, Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure und dgl., die Copolymerisate der



obengenannten Carbonsäure untereinander oder mit äthylenisch ungesättigten Verbindungen wie Äthylen, Propylen, Isobutylen, Vinylalkohol, Vinylmethylether, Furan, Acrolein, Vinylacetat, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäure, Crotonsäure etc., wie z. B. die 1:1-Mischpolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Äthylen bzw. Propylen bzw. Furan. Schließlich gehören zu dieser Gruppe von Verbindungen im wesentlichen aus Acrylsäure- und Acroleineinheiten bzw. Acrylsäure- und Vinylalkoholeinheiten aufgebaute Polyhydroxypolycarbonsäuren bzw. Polyaldehydopolycarbonsäuren, die durch Copolymerisation von Acrylsäure und Acrolein oder durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Cannizzaro-Reaktion gegebenenfalls in Gegenwart von Formaldehyd erhältlich sind.

Kombinationen aus Aluminiumsilikaten und polymeren Carbonsäuren bzw. deren Salzen werden bevorzugt in Konzentrationen von 0,5 - 3 g/l eingesetzt. Dabei liegt das Verhältnis Aluminiumsilikat : polymere Carbonsäuren im Bereich von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise von 4:1 bis 1:4.

Die Aluminiumsilikate können in Wasch- und Reinigungsmitteln auch teilweise durch feinverteilte, körnige, wasserunlösliche, zum Binden von Calcium befähigte Ionenaustauscher organischer Natur ersetzt werden. Es handelt sich dabei um Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis, die bevorzugt ein Calciumbindevermögen von 20 - 220, insbesondere von 50 - 150 mg CaO/g Aktivsubstanz aufweisen.

Die Teilchengröße der organischen Ionenaustauscher kann im Bereich der handelsüblichen Ionenaustauscher (0,1 - 1 mm) liegen. Zweckmäßigerweise verwendet man Produkte mit 0,3 - 0,8 mm Teilchengröße.

Zum Binden von Calcium befähigte, Ionen austauschende Gruppen sind z. B. Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Carboxyl-, Carboxymethyl-, Sulfonamid-, Disulfimid-, Carbonamid-, Dicarbimid-

und Sulfocarbimidgruppen. Diese Gruppen sind an ein vernetztes und daher wasserunlösliches, jedoch gegebenenfalls in Wasser quellbares Gerüst eines organischen Makromoleküls gebunden, das je nach seiner Herstellung ein Polykondensations- oder ein Polymerisationskunstharz sein kann.

Die Polykondensationsharze erhält man beispielsweise durch Umsetzung von Phenolen bzw. von saure Gruppen enthaltenden Phenolderivaten mit Aldehyden oder Ketonen, insbesondere mit Formaldehyd. Die sauren Gruppen lassen sich auch nach der Kondensation einführen.

Polymerisationsharze erhält man vorzugsweise durch Copolymerisation von Styrol oder von saure Gruppen enthaltenden Styrolderivaten mit Vernetzungsmitteln, wie z. B. Divinylbenzol, und gegebenenfalls nachträgliches Einführen von sauren Gruppen. Das Styrol läßt sich durch polymerisierbare Carbonsäuren ersetzen.

Diese organischen Kationenaustauscher werden bevorzugt in Form ihrer Salze eingesetzt; die zum Austausch mit Calcium befähigten Kationen können die gleichen sein wie bei den Aluminiumsilikaten.

Kombinationen aus Aluminiumsilikaten und organischen Ionenaustauschern bzw. deren Salzen werden ebenfalls bevorzugt in Konzentrationen von 0,5 - 3 g/l eingesetzt. Dabei liegt auch hier das Verhältnis Aluminiumsilikat : organische Ionenaustauscher im Bereich von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 4:1 bis 1:4.

Im übrigen gelten auch hier ergänzend die im Patent ..... (deutsche Offenlegungsschrift 2 412 836) gemachten Angaben.

### Beispiele

In den Rezepturen beziehen sich die Mengenangaben für die Aluminiumsilikate auf deren wasserfreie Aktivsubstanz, bestimmt durch einstündiges Entwässern bei 800 °C. Das in den Aluminiumsilikaten enthaltene Wasser ist zusammen mit weiterem in dem Mittel enthaltenen Wasser gesondert angegeben.

"DCIC" bedeutet das Natrium- oder Kaliumsalz der Dichlorisocyanursäure.

Unter "Wasserglas flüssig" ist eine 35 %ige Lösung eines Natriumsilikates der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,35 \text{SiO}_2$  zu verstehen. In den Rezepturen ist nur der Feststoffgehalt (Summe  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$ ) erfaßt und das Wasser mit weiterem im Mittel enthaltenem Wasser gesondert angegeben (siehe oben).

Das "Nonionic" ist ein unter dem Handelsnamen "Pluronic L 61" <sup>(R)</sup> erhältlichliches Anlagerungsprodukt von Äthylenoxid an einen Polypropylenglykoläther vom Molekulargewicht 1900, wobei der Anteil des Polypropylenglykoläthers 90 Gew.-% und der Anteil des Polyäthylenglykoläthers 10 Gew.-% ausmacht.

Als Ionenaustauscher S 100 wurde eine Substanz auf Basis einer vernetzten Polystyrolsulfonsäure mit einem Calciumbindevermögen von 135 mg  $\text{CaO/g}$  Aktivsubstanz und einer Korngröße von 0,3 - 0,8 mm verwendet (Handelsprodukt : "LEWATIT" <sup>(R)</sup> S 100").

Die Herstellung der in den Beispielen verwendeten voll kristallinen Aluminiumsilikate I, II und V und des mikrokristallinen Aluminiumsilikats XIIIm ist in der deutschen Offenlegungsschrift 2 412 837 beschrieben. Die eingesetzten Produkte hatten die folgende Zusammensetzung:

- I:  $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$  (= 21,6 %  $\text{H}_2\text{O}$ )  
voll kristallin  
Calciumbindevermögen: 150 mg CaO/g AS
- II:  $0,8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,65 \text{ SiO}_2 \cdot 5,2 \text{ H}_2\text{O}$   
voll kristallin  
Calciumbindevermögen: 120 mg CaO/g AS
- V:  $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  (= 16,7 %  $\text{H}_2\text{O}$ )  
röntgenamorph  
Calciumbindevermögen: 140 mg CaO/g AS
- XIIIm:  $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  (= 11 %  $\text{H}_2\text{O}$ )  
mikrokristallin  
Calciumbindevermögen: 175 mg CaO/g AS

Die folgenden Beispiele beschreiben spezielle Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mittel zu dessen Durchführung. Dabei sind die Rezepturen gemäß dem Stand der Technik durch den Buchstaben "v" (= Vergleich) gekennzeichnet, die erfindungsgemäßen durch die Buchstaben "a", "b", "c" bzw. "d".

Zur Herstellung von granulierten, für den Einsatz in Haushaltsgeschirrspülmaschinen bestimmten Reinigern der unten angegebenen Rezepturen löst man das Nonionic in Wasser, setzt das Wasserglas hinzu und sprüht die Lösung auf ein Gemisch der restlichen, pulverförmigen, in Bewegung befindlichen Bestandteile, was zweckmäßigerweise in einer Granulierungsvorrichtung, z. B. auf einem Granulierteller geschieht. Nachdem das Wasser als Kristallwasser abgebunden ist, erhält man das gewünschte Granulat.

Gleich den zur Zeit marktgängigen Spülmitteln rufen Reiniger mit kationenaustauschenden Aluminiumsilikaten im Haushalt normalerweise, d. h. mit normal empfindlichem Spülgut und über eine Vielzahl von Spülzyklen, keine signifikanten Glasschäden hervor. Derartige Schäden würden nur im Langzeitgebrauch auftreten. Für die unten aufgeführten Korrosionsprüfungen wurden daher Testmethoden gewählt, die gegenüber den ansonsten üblichen Bedingungen des maschinellen Spülens extrem verstärkte Glaskorrosion erbringen. Nur so läßt sich die Prüfdauer auf ein vertretbares Maß reduzieren.

Für die Korrosionsuntersuchungen mit den angegebenen Rezepturbeispielen wurden aus Gründen der Reproduzierbarkeit nur Rundgläser aus wenig resistentem Natronglas verwendet. Um 'Ausreißer' möglichst zu vermeiden und um stets gleiches Ausgangsmaterial zu verwenden, wurden vorher nicht benutzte unbeschädigte Gläser aus derselben Charge eingesetzt.

Die Prüfapparatur wurde bewußt einfach gehalten. Die Rundgläser wurden in Stücke von etwa Objektträgergröße (ca. 25 x 75 mm) geschnitten, mit einem Diamantschreiber gekennzeichnet und fest in je eine 500 ml-Polyäthylenflasche eingekeilt. Danach wurden 300 ml Spüllösung mit der zu prüfenden Rezeptur zugegeben.

Die Polyäthylenflaschen mit den Gläsern standen während der Überprüfung in thermostatierten Wasserbädern ( $65 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Während der Spülversuche wurde permanent gerührt (ca. 150 Umdrehungen pro Minute). Die Rührer führten durch die Deckel der verschlossenen Polyäthylenflaschen.

Die Korrosionsprüfungen in den angegebenen Beispielen dauerten jeweils 165 Stunden (ohne Unterbrechungen für Badwechsler). Die Reinigerlösungen wurden zweimal täglich erneuert. Nach

14

Abschluß der Prüfungen wurden die Gläser mit entionisiertem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet. Die visuelle Schadensbeurteilung wurde gegenüber weißem und schwarzem Hintergrund vorgenommen. Festgehalten wurde jeweils die Schadensart (z. B. irisierende Oberflächen, Trübungen, Beläge, punktförmige Schäden oder Mikrorisse u. dgl.) sowie Formen, Ort und Ausdehnung der Schäden. Nach dieser ersten visuellen Beurteilung wurden die Gläser zur Hälfte für einige Minuten mit konzentrierter alkoholischer Methylenblau-Lösung angefärbt und unmittelbar danach Stärke und Gleichmaß der Anfärbbarkeit beurteilt. Diese Anfärbbarkeit der durch alkalischen Glasabbau entstehenden adsorptionsfähigen Quellschicht ist ebenfalls ein Maß für die Glaskorrosion. Schäden können so sichtbar gemacht werden, lange bevor sie ohne Anfärbung mit bloßem Auge erkennbar wären.

- 15 -

BEST AVAILABLE COPY

Tabelle: Beispiele für Rezepturen auf Aluminiumsilikat-Basis

Bestandteil	Gew.-% Bestandteil in den Rezepturen											
	1v	2v	3v	4v	5v	6v	7v	8v	9v	10v	11v	12v
Aluminiumsilikat I	44	26	30		42	41				7		
Aluminiumsilikat II				20					54	7		
Aluminiumsilikat V								50	25	7		
Aluminiumsilikat XIIm							31			7	46	20
Ionen austauscher S 100		18	15	21					10	36	20	40
Pentatriumtriphosphat										6	4	
Natriummetasilikat	40	40	10		10	12	36	20				20
Wasserglas flüssig				4			6	4				4
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			16		16	22						
Soda			22	25	22							
Ätznatron (pulverisiert)				12		12				10		
Natriumpolyacrylat											8	
Nonionic	1	1	1		1	4	1	1	1	1	2	1
DCIC	2			4			2	2	2	2	1	2
Wasser	13	15	6	14	9	9	24	23	8	17	19	13



Beispiel 1:

Dieses Beispiel demonstriert den Stand der Technik unter verschärften Prüfbedingungen:

Die in der Tabelle aufgeführten Rezepturen 1v bis 12v wurden an Neckarbechern 1812/14 aus der Glashütte Zwiesel (Natronglas) in der oben beschriebenen Prüfanordnung unter gegenüber dem Spülen im Haushalt extremen Bedingungen bei 65 °C auf ihre Korrosionswirkung überprüft. Die Rezepturen wurden hierzu jeweils mit 3 g/l in permutiertem Wasser (enthärtetes Düsseldorf Leitungswasser mit 1 °d) eingesetzt. Nach Beendigung der 165stündigen Dauerprüfung wurden die Glasschäden beurteilt.

Alle Gläser zeigten deutliche Schäden. Starke Trübungen traten in konzentrischen Ringen und zum Glasboden hin zunehmend auf. In einigen Fällen waren irisierende Flecken zu beobachten. Die Gläser waren deutlich anfärbbar.

Beispiel 2:

Durch Ersatz von jeweils 1/10 der Gewichtsmenge der Aluminiumsilikate in den Rezepturen 1v bis 8v und 10v bis 12v sowie von maximal 5 Gew.-% = 2,8 % CaO des Gesamtpulmittels in der Rezeptur 9v durch Calciumcarbonat wurden die Rezepturen 1a bis 12a gebildet. Die Herstellung der Rezepturen 1a bis 12a erfolgte wie oben beschrieben; das pulverförmige (technische) Calciumcarbonat wurde mit den übrigen pulverförmigen Rezepturbestandteilen vermischt, bevor die flüssigen Bestandteile aufgesprüht wurden.

Nach Dauerprüfung unter gleichen Bedingungen und an gleichem Glas wie in Beispiel 1 wiesen die Gläser alle wesentlich geringere Schäden auf als mit den Rezepturen 1v bis 12 v. Die Anfärbbarkeit war stark verringert. Überwiegend waren die Gläser brilliant und ohne jeden Schadensbefund.

12

Beispiel 3:

Entsprechend Beispiel 2 wurden die Korrosionsversuche mit den Rezepturen 1a - 12a in Düsseldorfer Stadtwasser (16 °d) analog durchgeführt. Die Inhibierung war mindestens gleich gut, zum Teil noch geringfügig verbessert.

Zur Ermittlung der resultierenden Wasserhärte in der Spülflotte wurden in einem gesonderten Versuch nach 30 Minuten Spüldauer die Spüllösungen filtriert und in üblicher Weise die Wasserhärte bestimmt. Dabei wurden die folgenden Werte erhalten:

1a 0,6 °d; 2a 0,8 °d; 3a 0,4 °d; 4a 0,5 °d; 6a 0,6 °d; 7a 0,9 °d; 8a 0,8 °d; 9a 0,9 °d; 10a 0,6 °d; 11a 1,0 °d; 12a 0,7 °d.

Beispiel 4:

Entsprechend Beispiel 2 wurden als Inhibierungszusätze die jeweiligen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen beladenen Aluminiumsilikate verwendet und so die Rezepturen 1b bis 12b erstellt.

Die Aluminiumsilikate wurden mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen beladen, indem sie dreimal etwa 15 Minuten mit der 10fachen Gewichtsmenge einer zehnprozentigen Calciumchlorid-Lösung bei Raumtemperatur gerührt wurden.

Danach wurden die Aluminiumsilikate abfiltriert, gewaschen, getrocknet und mit den anderen pulverförmigen Rezepturbestandteilen vermischt.

Der Austauschgrad der in den Rezepturen 1b bis 12b verwendeten mit Calciumionen beladenen Aluminiumsilikate lag bei ca 75 % (d. h. 75 Gew.-% der vorher in den Aluminiumsilikaten vorliegenden Natriumionen wurden durch Calciumionen ersetzt).

Nach Dauerprüfung entsprechend Beispielen 1 und 2 wurde die gleiche Korrosionsinhibierung festgestellt wie mit den Rezepturen 1a bis 12a.

#### Beispiel 5:

Auch die organischen Ionenaustauscher können als Träger der inhibierend wirkenden zwei- bzw. dreiwertigen Kationen fungieren.

Durch Beschicken mit einer zehnprozentigen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung wurde der Ionenaustauscher in einer Austauscherkolonne bei Raumtemperatur zu 90 % mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen beladen. In den ionenaustauscherhaltigen Rezepturen der Tabelle wurde je 5 Gew.-% der Ionenaustauscher, bezogen auf die Gesamtrezeptur, durch die Calciumform des Austauschers ersetzt und in gleicher Weise in die Rezepturen eingearbeitet. Es wurden so die korrosionsarmen Rezepturen 2c - 4c sowie 9c - 12c gebildet.

#### Beispiel 6:

Aluminiumsilikat I wurde bei Raumtemperatur dreimal 30 Minuten lang mit der zehnfachen Menge einer 20 %igen Zinkchlorid-Lösung gerührt, filtriert und gewaschen und so zu ca. 75 % mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen beladen (analytisch nachträglich bestimmt). In den Rezepturen 1v bis 12v wurden jeweils 1/10 der Aluminiumsilikate durch mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen beladenes Aluminiumsilikat I ersetzt (bei Rezeptur 9v nur 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtrezeptur). Es resultieren so die Rezepturen 1d bis 12d.

Die Korrosionsprüfung in permutiertem Wasser entsprechend Beispiel 1 erbrachte eine ausgezeichnete Korrosionsinhibierung, die zum Teil noch etwas stärker war als mit den Rezepturen 1a bis 12a. Die Gläser waren überwiegend brilliant und ohne jeden Schadensbefund.

- 19 -

# P a t e n t a n s p r ü c h e

① Weitere Ausbildung der Mittel zum maschinellen Spülen von Geschirr auf Basis von Alkalisilikaten und/oder -carbonaten und/oder -hydroxiden, zum Binden der Härtebildner des Wassers befähigten, feinverteilten, wasserunlöslichen, gegebenenfalls gebundenes Wasser enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Formel  $(Alk_2O)_x \cdot Me_2O_3 \cdot (SiO_2)_y$ , genannt "Aluminiumsilikate", in der Alk ein mit Calcium austauschbares Alkaliion, x eine Zahl von 0,7 - 1,5, Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise von 1,3 - 4 bedeuten, die ein Calciumbindevermögen von 100 bis 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz (AS) aufweisen, und sonstigen üblichen Bestandteilen von Maschinengeschirrspülmitteln, gemäß Patent ..... (deutsche Offenlegungsschrift 2 412 836), dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% an Verbindungen zwei- oder dreiwertiger Kationen, berechnet als Oxide, enthalten, die entweder selbst in Wasser schwerlöslich sind oder aber mit Reinigungsmittelbestandteilen schwerlösliche Verbindungen ergeben, wobei jedoch durch ihren Zusatz insgesamt maximal nur 20 % des ursprünglichen Calciumbindevermögens der Aluminiumsilikate verbraucht werden dürfen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie im Rahmen der folgenden Rezeptur liegen:

- 10 - 60 Gew.-% Alkalisilikate und/oder -carbonate und/oder -hydroxide,
- 10 - 80 Gew.-% Aluminiumsilikate (als Aktivsubstanz)
- 0,5 - 5 Gew.-% an Verbindungen zwei- oder dreiwertiger Kationen, berechnet als Oxide, enthalten, wobei jedoch durch ihren Zusatz insgesamt maxi-

20.

mal nur 20 % des ursprünglichen Calciumbindevermögens der Aluminiumsilikate verbraucht werden dürfen.

0 - 40 Gew.-% sonstige übliche Bestandteile von Geschirrspülmitteln.

3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als sonstige übliche Bestandteile von Geschirrspülmitteln bis zu 10 Gew.-% Aktivchlor oder Aktivsauerstoff abspaltende Substanzen, bis zu 10 Gew.-% Tenside, insbesondere nichtionische Tenside, und bis zu 20 Gew.-% Natriumsulfat und/oder Wasser enthalten.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen zwei- oder dreiwertiger Metallionen, Phosphate, Carbonate, Oxide bzw. Hydroxide, Silikate, Aluminiumsilikate, Borsilikate, Sulfate oder Chloride des Calciums, Magnesiums, Zinks oder Eisens sind.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß kationenaustauschende organische Austauschharze als Träger der zwei- und dreiwertigen Kationen eingesetzt werden.
6. Mittel nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalisilikate und/oder -carbonate und/oder -hydroxide teilweise durch anorganische phosphorhaltige Komplexbildner ersetzt sind.
7. Mittel nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Mittel an Phosphorverbindungen auf solche Mengen beschränkt bleibt, daß der Gesamt-P-Gehalt der Mittel 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-% nicht übersteigt.

BEST AVAILABLE COPY